

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) COLD- AND HEAT-RESISTANT PLASTICIZER FOR BUTADIENE BASED RUBBER

(11) 62-253643 (A) (43) 5.11.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-91536 (22) 21.4.1986
 (71) KAO CORP (72) MASAOKI DOBASHI
 (51) Int. Cl. C08L9/00((C08L9/00,C08L71:02)

PURPOSE: A cold- and heat-resistant plasticizer for butadiene based rubber, consisting of an ester derived from a specific glycol component and specific fatty acid component and not only capable of improving the cold resistance but also characterized by heat resistance, particularly low volatility.

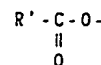
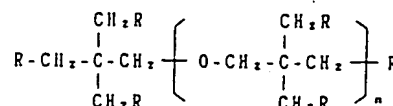
CONSTITUTION: A plasticizer consisting of one or more selected from (A) a diester prepared by reacting (A₁) a 2~6C alkylene glycol and/or polyoxyalkylene glycol having 200~5,000mol.wt. with (A₂) a 14~22C unsaturated fatty acid, e.g. myristoleic acid, etc., and/or 2~24C saturated fatty acid, e.g. acetic acid, butyric acid, etc., (B) a polyester obtained by reacting the components (A₁) and (A₂) with a 2~10C dicarboxylic acid, e.g. oxalic acid, etc., and/or polymer acid and (C) a polyester prepared by reacting the components (A₁) and (A₂) with a 2~10C dicarboxylic acid and/or polymer acid and 6~22C higher alcohol. The above-mentioned plasticizer in an amount of 5~60pts.wt., preferably 10~40 pts.wt. is blended with 100pts.wt. butadiene based rubber.

(54) ALL SEASON-TYPE LOW FUEL CONSUMPTION TIRE

(11) 62-253644 (A) (43) 5.11.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-96682 (22) 28.4.1986
 (71) YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE (72) AKINORI TOKIEDA(3)
 (51) Int. Cl. C08L9/06,B60C1/00,C08K3/04,C08K5/06

PURPOSE: The titled tire, having a tread part consisting of a rubber composition consisting of a specific styrene-butadiene copolymer rubber, specific carbon black and neopentyl type polyol ester and having improved wet and ice skid performance.

CONSTITUTION: A tire having a tread part consisting of a composition prepared by blending (A) 100pts.wt. raw material rubber consisting of (i) 100~20pts.wt. styrene-butadiene copolymer rubber with 2~30% styrene content and 10~80% 1,2-vinyl bond content in the butadiene part and (ii) 0~80pts.wt. diene based rubber, e.g. natural rubber, etc., different from the component (i) with (B) 30~70 pts.wt. carbon black having 60~140m²/g nitrogen surface area and 90~150ml/100g dibutyl phthalate oil absorption and (C) 2~50pts.wt. neopentyl type polyol ester, expressed by formula I [R is H, OH, methyl or formula II (R' is 3~21C hydrocarbon group) and at least two thereof are formula II; n is 0~2] and having ≤300cSt kinematic viscosity (40°C).

**(54) ADDITIVE FOR RUBBER**

(11) 62-253645 (A) (43) 5.11.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-134994 (22) 12.6.1986 (33) JP (31) 85p.276875 (32) 11.12.1985(01)
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) SHIGEHIRO FUJIWARA(2)
 (51) Int. Cl. C08L21/00,C08K5/36

PURPOSE: An additive for rubber, consisting of a polysulfide compound obtained by reacting an α-olefin having a specific number of carbon atoms with sulfur, having high reactivity with rubber molecules, capable of preventing bleeding and useful as a reactive rubber compounding oil or vulcanizing agent.

CONSTITUTION: An additive for rubber obtained by blending (A) a polysulfide compound prepared by reacting 1mol 10~24C α-olefin, preferably 10~18C α-olefin with 0.5~6mol, preferably 1~4mol sulfur, preferably simple substance sulfur at 80~180°C, preferably 120~160°C for 1~192hr, preferably 2~96hr or (B) polysulfide compound obtained by treating the resultant compound obtained in the component (A) with a ketone and/or alcohol. The amount of the blended additive based on 100pts.wt. rubber is 1~150pts.wt. as a reactive rubber compounding oil and 1~30pts.wt. as a vulcanizing agent.

(12)【公報種別】特許公報 (B 2)

(11)【公告番号】特公平 6-4722

(24)(44)【公告日】平成 6 年 (1994) 1 月 19 日

(54)【発明の名称】ブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤

(51)【国際特許分類第 5 版】

C08L 9/00 LBR

C08L 71/02

【全頁数】3

(21)【出願番号】特願昭 61-91536

(22)【出願日】昭和 61 年 (1986) 4 月 21 日

(65)【公開番号】特開昭 62-253643

(43)【公開日】昭和 62 年 (1987) 11 月 5 日

(71)【出願人】

【識別番号】000091

【氏名】花王 (株)

(72)【発明者】

【氏名】土橋 正明

(57)【要約】

〔目的〕特定のグリコール成分と特定の脂肪酸成分から導かれたエステルから成る、耐寒性の向上を図るばかりでなく、耐熱性、特に低揮発性を特長とするブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤。

〔構成〕(A) A・: C2~6 のアルキレングリコール及び/または分子量 200~5000 のポリオキシアルキレングリコールと、A・: C14~22 の不飽和脂肪酸 (ミリストレイン酸等) 及び/または C2~24 の飽和脂肪酸 (酢酸, 酪酸等) とを反応させて得られるジエステル, (B) A・, A・と C2~10 のジカルボン酸 (シユウ酸等) 及び/またはポリマー酸とを反応させて得られるポリエステル, (C) A・, A・と C2~10 のジカルボン酸及び/またはポリマー酸と, C6~22 の高級アルコールとを反応させて得られるポリエステル, から選ばれた 1 種以上を, ブタジエン系ゴム 100 重量部 (以下部) に対し, 5~60 部, 好ましくは 10~40 部配合する。

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-253643

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 L 9/00
H(C 08 L 9/00
71:02)

識別記号

LBR

庁内整理番号

6770-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月5日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 ブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤

⑰ 特 願 昭61-91536

⑱ 出 願 昭61(1986)4月21日

⑲ 発 明 者 土 橋 正 明 和歌山市永山420

⑳ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

ブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤

2. 特許請求の範囲

- ① 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは(及び)分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の不飽和脂肪酸もしくは(及び)炭素数2～24の飽和脂肪酸とを反応させて得られるジエステル、
- ② 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは(及び)分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の不飽和脂肪酸もしくは(及び)炭素数2～24の飽和脂肪酸と、炭素数2～10のジカルボン酸もしくは(及び)ポリマー酸とを反応させて得られるポリエステル、
- ③ 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは(及び)分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の

不飽和脂肪酸もしくは(及び)炭素数2～24の飽和脂肪酸と、炭素数2～10のジカルボン酸もしくは(及び)ポリマー酸と、炭素数6～22の高級アルコールとを反応させて得られるポリエステル

から選ばれる1種又は2種以上からなるブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤に関する。更に詳しくは耐寒性の向上を図るばかりではなく、耐熱性、特に低揮発性を特長とするブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤に関する。

(従来の技術及び問題点)

近年、ゴム製品は用途の増加、使用範囲の拡大に伴い従来以上に耐寒性及び耐熱性を向上させたものが望まれている。従って、これらの改良対策は非常に積極的に行われており、ゴム同士のブレンドによる改良、第三成分の添加によ

特開昭62-253643 (2)

る改良が検討されており、かなりの成果は得られているが、何れの方法においても長所、短所があり、決定的な方法が見い出されていない。

例えば、耐寒性が比較的良好とされている天然ゴム（以下NRと略）やポリブタジエンゴム（以下BRと略）を耐寒性の劣るアクリロニトリル-ブタジエンゴム（以下NBRと略）やクロロブレンゴム（以下CRと略）にブレンドする事により、NBRやCRの耐寒性を改良しようという方法があるが、十分に耐寒性を改良する為にはNRやBRを多量にブレンドしなければならず、又、ゴム同士の相溶性にも問題がある為、NBRやCRの物理的・化学的性質が損なわれる事が多い。

又、第三成分の添加としては、NRやスチレン-ブタジエンゴム（以下、SBRと略）に対して、ジオクチルセバケート（以下DOSと略）、ジイソブチルアジベート（以下DIBAと略）などが、又、CRやNBRに対してはジブチルセバケート、DOSなどが公知であるが、これらは耐寒性の向上はみられるものの、耐熱性については、極め

て悪い結果を示す。又、ポリエステル系可塑剤は様々な種類のものがみられ、耐熱性については向上しているが、耐寒性が悪い。この傾向はトリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸エステル系可塑剤についても同様であり、耐寒性、耐熱性の両者が優れた可塑剤というものは知られていなかった。

（問題点を解決するための手段）

そこで、本発明者らは、ゴムの耐寒性及び耐熱性その他の諸物性を向上せしめる可塑剤を開発すべく、鋭意検討を行った結果、特定のグリコール成分と特定の脂肪酸成分から導かれるエステルが、耐寒・耐熱の両特性を向上せしめる事を見い出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、

- ① 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは（及び）分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の不飽和脂肪酸もしくは（及び）炭素数2～24の飽和脂肪酸とを反応させて得られるジエス

テル、

- ② 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは（及び）分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の不飽和脂肪酸もしくは（及び）炭素数2～24の飽和脂肪酸と、炭素数2～10のジカルボン酸もしくは（及び）ポリマー酸とを反応させて得られるポリエステル、

- ③ 炭素数2～6のアルキレングリコールもしくは（及び）分子量200～5,000のポリオキシアルキレングリコールと、炭素数14～22の不飽和脂肪酸もしくは（及び）炭素数2～24の飽和脂肪酸と、炭素数2～10のジカルボン酸もしくは（及び）ポリマー酸と、炭素数5～22の高級アルコールとを反応させて得られるポリエステル

から選ばれる1種又は2種以上からなるブタジエン系ゴム用耐寒耐熱性可塑剤を提供するものである。

本発明に用いられる炭素数2～6のアルキレ

ングリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコールなどが挙げられる。

本発明に用いられるポリオキシアルキレングリコールとしては例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシペンタメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、又はこれらとエチレンオキシド又はプロピレンオキシド又は両者のランダム又はブロック共重合体等が挙げられる。これらポリオキシアルキレングリコールの分子量は200～5,000であることが必要であり、特に500～2,000のものが、耐寒、耐熱の両特性が優れているので好ましい。

本発明においては、アルキレングリコールあるいはポリオキシアルキレングリコール単独では極性が強い為、ゴムとの相溶性に問題があり、脂肪酸成分でエステル化を行い、これを改良し

特開昭62-253643 (3)

た。

本発明に用いられる脂肪酸成分のうち、炭素数14~22の不飽和脂肪酸としては、例えばミリストレイン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。炭素数2~24の飽和脂肪酸としては、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘニン酸等が挙げられる。

又、炭素数2~10のジカルボン酸としては、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられ、ポリマー酸としては、上述の炭素数14~22の不飽和脂肪酸を2量体以上に多量化したものが挙げられる。

又、本発明に用いられる炭素数5~22の高級アルコールとしては、例えばヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノール等が挙げられる。

例えばオープンロール、パンパリーミキサー、ニーダーブレンダー等で行う事が出来る。又、ゴム工業で通常、使用される配合剤、例えば補強剤、加硫剤、加硫促進剤、充塡剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤等適宜添加する事が出来る。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を詳述するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

実施例1

ポリオキシテトラメチレングリコール2000g (1.0モル) にオレイン酸552g (2.0モル)、 SnO 1.3g (0.05重量%) を加え、窒素ガスの存在下、230℃で6時間脱水反応後、ポリオキシテトラメチレングリコールジオレート (PTMG20) を得た。

実施例2

ポリプロピレングリコール2000g (1.0モル) にオレイン酸552g (2.0モル)、 SnO 1.3g (0.05

重量%) を加え、実施例1と同様の方法で、ポリプロピレングリコールジオレート (PPG20) を得た。

本発明の前記①~④から選ばれるエステル化合物からなる耐寒耐熱可塑剤の配合割合はブタジエン系ゴム100重量部に対し、5~60重量部、好ましくは10~40重量部である。5重量部未満の配合では十分な耐寒性は期待出来ず、60重量部以上になるとゴム物性等への影響が大きく、又、経済性への面でも好ましくない。

又、本発明にかかる耐寒性耐熱性可塑剤はDOS、DOP、DOA等の一般の可塑剤と併用することができる。

本発明の可塑剤が適用されるブタジエン系ゴムとしてはSBR、NBR等のブタジエン共重合ゴム及び天然ゴムが挙げられる。

尚、本発明のブタジエン系ゴム用耐寒性、耐熱性可塑剤の配合であるが、通常のゴム混練法、

重量%) を加え、実施例1と同様の方法で、ポリプロピレングリコールジオレート (PPG20) を得た。

実施例3

ポリオキシテトラメチレングリコール4000g (2.0モル) にカプリル酸288g (2.0モル)、アジピン酸146g (1.0モル)、 SnO 2.2g (0.05重量%) を加え、実施例1と同様の方法で、ポリオキシテトラメチレングリコールモノカプリレートアジピン酸架橋物 (PTMGKA) を得た。

実施例4

ポリオキシテトラメチレングリコール2000g (1.0モル) に、オレイン酸276g (1.0モル)、アジピン酸146g (1.0モル)、 n -オクチルアルコール130g (1.0モル)、 SnO 1.3g (0.05重量%) を加え、実施例1と同様の方法で、ポリオキシテトラメチレングリコールモノエステルアジピン酸架橋物 (PTMGDAO) を得た。

実施例5

ポリエチレングリコール800g (2.0モル) に

特開昭62-253643 (4)

リノール酸のダイマー酸560g (1.0モル)、SnO 0.68g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法でエステル化した後、無水酢酸306gを窒素ガスの存在下、90~100℃で滴下し、アセチル化後、過剰の無水酢酸をトッピングにて除去し、ポリエチレングリコールダイマー酸エステルアセチル化物(PBGDA)を得た。

実施例6

1,3-ブタンジオール180g (2.0モル)にカプリル酸288g (2.0モル)、アジピン酸146g (1.0モル)、SnO 0.31g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法で1,3-ブタンジオールモノカプリレートアジピン酸架橋物(BGXA)を得た。

実施例7

ネオペンチルグリコール104g (1.0モル)にオレイン酸552g (2.0モル)、SnO 0.33g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法でネオペンチルグリコールジオレート(NPG25)を得た。

実施例8

ロールにて混練し、ゴム組成物を作成した。

中高ニトリルNBR	100 重量部
ステアリン酸	1 "
カーボンブラックSRF	40 重量部
亜鉛華三号	3 "
促進剤DM	0.7 "
イオウ	1.5 "

当該ゴム組成物は温度160℃、時間20分間の条件で加硫し、得られた加硫ゴム組成物について耐寒性試験、耐熱性試験を行った。耐寒性試験はJIS K-6301に準拠し、耐熱性試験は120±1℃恒温槽に試験片を入れ、48時間での重量減を調べた。結果は表-1に示す。

1,6-ヘキサジオール118g (1.0モル)にオレイン酸552g (2.0モル)、SnO 0.34g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法で1,6-ヘキサジオールジオレート(HD25)を得た。

実施例9

1,6-ヘキサジオール118g (1.0モル)にカプリル酸288g (2.0モル)、SnO 0.20g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法で1,6-ヘキサジオールジカプリレート(HD2K)を得た。

実施例10

エチレングリコール62g (1.0モル)にエルカ酸578g (2.0モル)、SnO 0.37g (0.05重量%)を加え、実施例1と同様の方法でエチレングリコールジエルカ酸エステル(EG2E)を得た。

試験例1

NBR 100 重量部に対し、実施例1~10の化合物及び比較例としてアゼライン酸ジオクチル(以下DOZと略)、ポリエステル系可塑剤を各各30重量部、下記の配合物に添加し、オープン

特開昭62-253643 (5)

表

サンプル 項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例	比較例
		PTMG20	PPG20	PTMGXA	PTMGDAO	PEGDA	EGXA	NPG20	HD20	HD2K	EG2E	DOZ	ポリエステル系可塑剤
耐熱性	減量 %	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	0.8	1.9	0.7
* 耐熱性 (T)	T10	-26	-27	-26	-27	-27	-26	-26	-27	-27	-26	-28	-10
	T100	-31	-30	-30	-31	-32	-32	-33	-33	-32	-31	-34	-16

注) * : 耐熱性はゲーマンねじり試験を行い、T10、T100はそれぞれ常温時に比べ10倍、100倍の開きになる温度を示す。
従って、T10、T100の値は低い程耐熱性が優れている事を示す。

試験例 2

SBR 100 重量部に対し、実施例1～10の化合物及び比較例としてDOZ、ポリエステル系可塑剤を各々20重量部下記の配合物に添加し、オーブンロールにて混練し、ゴム組成物を作成した。

SBR #1502 100 重量部

ステアリン酸 1 "

カーボンブラック HAF 65 "

亜鉛華三号 3 "

イオウ 1.75 "

促進剤CZ 1 "

当該ゴム組成物は温度160℃、時間10分間の条件で加硫し、得られた加硫ゴム組成物について耐熱性試験、耐燃性試験を行った。試験方法は試験例1と同様の方法で行った。結果は表-2に示す。

特開昭62-253643 (6)

表 - 2

サンプル		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例	比較例
項目		PTMG20	PPG20	PTMGKA	PTMGDA0	PBGDA	DCKA	NPG20	HD20	BD2K	EG2E	DOZ	ポリエステル 系可塑剤
耐熱性	減量 %	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8	0.6	1.5	0.7
耐熱性 (1)	T10	-51	-51	-50	-49	-51	-51	-50	-50	-49	-49	-54	-43
	T100	-59	-58	-57	-56	-60	-60	-59	-59	-58	-59	-62	-51

表-1及び表-2からわかる様に本発明の可
 塑剤は耐熱性が優れ、且つ、高温時の揮発分も
 少なく、耐熱性が良好である。

出願人代理人 古 谷 肇